

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-011255

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

B32B 5/16

B32B 9/00

(21)Application number : 2001-196037

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 28.06.2001

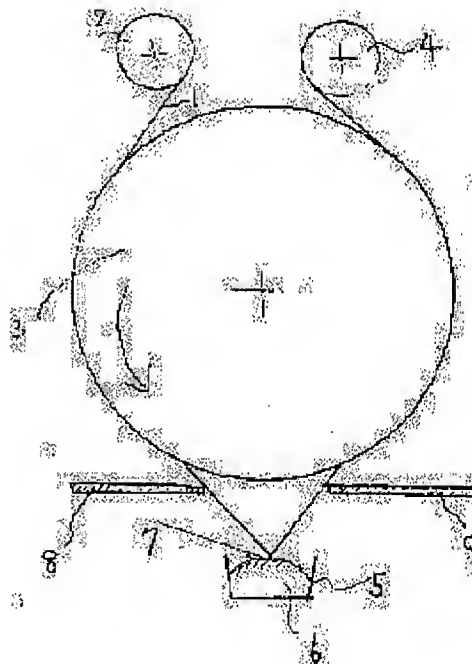
(72)Inventor : MAEZAWA KAJI  
MORITA TAKESHI  
SUZUKI MASAOKI  
HIRAI CHIE

## (54) FUNCTIONAL FILM AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a functional thin film having high gas barrier properties even made of a low cost film having rough surface properties in a gas barrier film, a vacuum heat insulation material, excellent mass productivity and high reliability and to provide a method for manufacturing the same.

**SOLUTION:** The low cost functional thin film comprises a metal film or a metal oxide film and an amorphous carbon film formed on at least one side surface of a polymer film. Thus, the gas barrier properties are improved with high reliability. The method for manufacturing the same is also provided.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-11255

(P2003-11255A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 3 2 B 5/16  
9/00

識別記号

F I

B 3 2 B 5/16  
9/00

テーマコード(参考)

4 F 1 0 0  
A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-196037(P2001-196037)

(22) 出願日 平成13年6月28日 (2001.6.28)

(71) 出願人 000003821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 前澤 可治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 森田 武志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 10009/445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

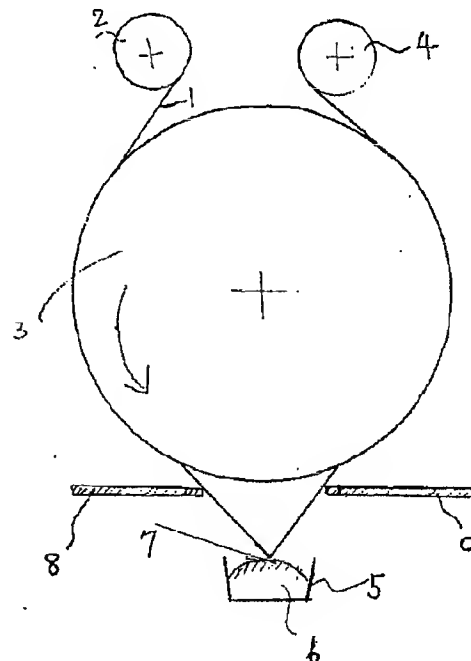
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性膜とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガスバリア膜、真空断熱材において、表面性の粗い安価なフィルムであってもガスバリア性の高い、量産性に優れた信頼性の高い機能性薄膜とその製造方法を提供する。

【解決手段】 高分子フィルムの少なくとも片面に、金属膜または金属酸化膜と非晶質炭素膜を形成することでガスバリア性を向上させ、信頼性が高い安価な機能性薄膜体とその製造方法を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 100nm以上の突起粒子を有する非磁性支持体上の少なくとも片面に金属あるいは金属酸化物薄膜と非晶質炭素膜を形成してなる機能性膜。

【請求項2】 上記非磁性支持体が高分子フィルムであることを特徴とする請求項1の範囲の機能性膜。

【請求項3】 上記機能性膜表面に有機高分子膜を形成した請求項1の範囲の機能性膜。

【請求項4】 100nm以上の突起粒子を有する非磁性支持体の片面に金属あるいは金属酸化物薄膜と非晶質炭素膜からなり、反対面が金属膜または非晶質炭素膜の一種以上を形成してなる機能性膜。

【請求項5】 上記非磁性支持体が高分子フィルムであることを特徴とする請求項4の範囲の機能性膜。

【請求項6】 上記機能性膜表面に少なくとも一方向に有機高分子膜を形成した特許請求項4の範囲の機能性膜。

【請求項7】 100nm以上の突起粒子を有する非磁性支持体上に電子ビーム真空蒸着法で金属あるいは金属酸化物薄膜が形成されてなり、該金属薄膜表面にプラズマ気相接触法(CVD)で非晶質炭素膜を形成してなる機能性膜の製造方法。

【請求項8】 100nm以上の突起粒子を有する非磁性支持体上に電子ビーム真空蒸着法で金属あるいは金属酸化物薄膜が形成されてなり、該金属薄膜表面にプラズマ気相接触法(CVD)で非晶質炭素膜層を形成してなる機能性膜の製造方法。

【請求項9】 100nm以上の突起粒子を有する非磁性支持体上に電子ビーム真空蒸着法で金属あるいは金属酸化物薄膜が形成されてなり、該金属薄膜表面にプラズマ気相接触法(CVD)で非晶質炭素膜層を形成後、有機高分子層を湿式塗布してなる機能性膜の製造方法。

【請求項10】 100nm以上の突起粒子を有する非磁性支持体上に電子ビーム真空蒸着法で金属あるいは金属酸化物薄膜が形成されてなり、該金属薄膜表面にプラズマ気相接触法(CVD)で非晶質炭素膜層を形成後、有機高分子層を蒸着塗布してなる機能性膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は機能性薄膜に関するもので、特に、ガスバリア性、耐レトルト性、ゲル波特性にすぐれた食品、医薬品、電子部品などの機密性を要求される包装材料、またはガス遮断材料として優れた断熱特性を持つ機能性薄膜媒体と機能性薄膜媒体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高機能性薄膜の技術的発展は目まじしく、その応用分野も多岐にわたっている。例えばガ

スバリア性の優れたフィルムとしては、プラスチックフィルム上にアルミニウムを積層したもの、塩化ビニリデンやエチレンビニールアルコール共重合体を湿式塗布したものが良く知られている。また無機薄膜を利用した物としては、酸化珪素、酸化アルミニウム薄膜などを積層したものが知られている。

【0003】一方、こうしたガスバリア膜は、食品、医薬品、電子部品の包装材料にとどまらずガス遮断材料としての真空断熱材量にも用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような従来のガスバリア性フィルム、断熱材は次のような課題を有していた。従来のアルミニウム積層品は経済性にすぐれているが、真空保存あるいは長期保存を必要とする場合、経時と共に容器内圧力の上昇、あるいはガス組成変化が起こる。

【0005】このためガスバリア性を高めるため、アルミニウムの厚く着けることで達成できるが、屈曲性が悪く、クラックが入るなどの問題があった。

【0006】また塩化ビニリデンやエチレンビニールアルコール共重合体を湿式塗布したものは水蒸気、酸素ガスなどのガスバリア性が不十分で、特に高温処理や高温雰囲気においてガスバリア性の低下が著しい。

【0007】無機材料として合成樹脂、あるいは高分子フィルム表面にSiO<sub>x</sub>(例えばSiO<sub>2</sub>)を蒸着したガスバリアフィルムが提案されている。しかし酸化することで膜の透明性をあげることが出来るがガスバリア性が悪く用途が限定されている。一方酸化アルミニウムを主体としたものとしては、材料コストも安く、生産が容易で、化学的に安定で絶縁性が高いが、ガスバリア性は悪く、且つ耐屈曲性に問題がある。耐屈曲性は成膜後の後工程で問題である。

【0008】これは酸化アルミニウムの材料の脆弱によるものでラミネート、製袋、印刷などの工程問題である。このように、十分なガスバリア性をゆうし、真空中にあってもガス組成の経時変化が少なく耐屈曲性の高いガスバリアフィルム、真空断熱フィルムはないのが現状である。

【0009】また、これらに使用する高分子フィルムの表面粗さが粗く、特に100nm以上の突起粒子があるためアルミニウムを蒸着してもこの突起粒子の影響で充分なガスバリア性が得られなかった。

【0010】長期保存におけるガスバリア性の劣化原因は、例えばアルミニウムの酸化や吸湿による影響が考えられる。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明はガスバリア性が高く、耐真空保存性に優れた耐屈曲性の高い生産性に優れた非晶質炭素膜付き金属、金属酸化物ガスバリア膜を提供するものである。即ち、本発明は表面形状が制御さ

ないプラスチックフィルム上にアルミニウムなどの金属あるいはアルミナ、シリカなどの金属酸化物と非晶質炭素膜とを積層した、ガスバリアフィルム、真空断熱フィルムである。

【0012】本発明で言うプラスチックフィルムは有機高分子を溶解押しだしをして、必要に応じ長手方向、および、または幅方向に延伸、冷却、熱固定を施したフィルムである。有機高分子としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ナイロン、ポリ塩化ビニール、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニールアルコール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリカーボネード、エチレンビニールアルコール、などが上げられる。また、これら（有機重合体）有機高分子は他の有機重合体を少量共重合したり、ブレンドしても良い。

【0013】更にこの有機高分子には、添加剤、例えばフィルム走行性をよくするために、酸化珪素、アルミナなどを添加剤として加えたり、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤など他の添加物を加えても良い。

【0014】本発明の有機高分子はAFM（原子間力顕微鏡）で少なくとも片面が100nm以上の表面突起粒子が無く、かつ突起粒子が100nm以上の突起粒子があっても良い。

【0015】例えば、ビデオ録画用に用いられるPETフィルムは表面粗さが均一で100nm突起粒子がなく蒸着テープ用に用いられものと、汎用型でVHSテープに用いられる表面粗度が粗く、100nm以上の突起粒子が数多くある2種類のタイプに大別できる。

【0016】この場合、表面性の良いフィルムはフィルムの製膜コスト汎用型に比べ数倍高い欠点がある。

【0017】本発明のプラスチックフィルムの厚みは3から500 $\mu$ mの範囲が好ましく、更に好ましくは5～300 $\mu$ mの範囲である。

【0018】本発明におけるアルミニウム薄膜はA1、A1O<sub>x</sub>からなっていると考えられるがこれらの比率も作成条件で異なる。またA1成分中に他成分を含んでも良い。該薄膜の厚さは特に限定しないがガスバリア性及び加工性から考えて片面のA1の厚さは5～800nmの範囲が好ましい。アルミニウム膜の作成は真空蒸着法、スパッター法、イオンプレーティングなどのPVD法（物理蒸着）、あるいはCVD法（化学蒸着）などが用いられる。真空蒸着法においてはアルミニウム塊を蒸発材料として用いられ、加熱方式は抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子ビーム加熱などを用いることが出来る。反応中にはイオンアシストあるいは他のガスを導入しても良い。蒸着時に基板にバイアスを加えたり、電子線照射しても良い。また基板温度上昇したり、冷却したりすることも可能で本発明の目的を損なわない限り作成条件を

変更しても良い。

【0019】金属酸化物はA1蒸気雰囲気中に酸素ガスを導入する、反応性蒸着法で酸化アルミを形成する事が出来る。酸化珪素についても酸化アルミニウムと同様である。

【0020】本発明のフィルムはそのまま使用しても良いが他の高分子フィルム、又は薄層をラミネートまたはコーティングして使用しても良い。

【0021】また、蒸着前処理を行い、フィルム内のガス、不純物などの影響を取り除くことも可能で、例えば、プラズマ処理、グロー処理などの真空放電処理、加熱ロールやランプによる加熱処理、イオン、電子などの照射処理が考えられる。

【0022】本発明で言う表面粗さは原子間力顕微鏡（AFM）セイコー電子工業製SPI3800を用い50 $\mu$ m角を10nm毎にスライスさせながら高分子フィルム表面の突起粒子の分布を調べた。

【0023】この突起粒子はフィルム組成、触媒、添加剤、乾燥温度、結晶加度、オリゴマーなど成膜時によるものと、平坦なフィルム表面に成膜時のマシン走行性、巻き取り性をよくするためにフィルム上に無機物を塗布する方法がある。

【0024】AFM測定によるフィルム表面の突起粒子が100nm以上になると、例えばアルミニウムなどを蒸着しても充分なガスバリア性が得られない。また突起粒子分布のメインピークが100nmを越えると大きな突起粒子の影響でガスバリア性が低下する。

【0025】アルミニウム蒸着面については、片面蒸着より、両面蒸着のほうがガスバリア性が2倍以上になりかつ、ガスバリア膜の構成多様になり、その用途が広がる。

【0026】これらの高分子フィルム表面の突起粒子の影響を無くしたり、さらにガスバリア性を高めるために例えばA1膜に非晶質炭素膜を形成する。形成方法は化学蒸着法（CVD）かスパッター法で非晶質炭素膜を3～1000nm形成する。

【0027】DLC膜の形成に使用するガスはメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、トルエン、ベンゼンなどの炭化水素系ガスに水素ガス、窒素ガス、アルゴン、ヘリウムガスなどの反応促進ガスを混合する。

【0028】DLCの厚みは10nmから100nmの範囲で検討した。

【0029】これはもちろんフィルム表面に非晶質炭素膜を形成し、その表面にA1を蒸着しても良い。また、フィルム表面にA1を両面蒸着した場合、DLCは片面、両面何れも可能である。

【0030】さらに、高分子フィルム上のA1蒸着膜、DLC膜の性能を長期間保つために、これらの表面に有

機高分子材料を塗布する。有機高分子材料としては、ステアリン酸などの炭化水素系の高級脂肪酸、パーフロロポリエーテルなどのフッ素系潤滑剤を用いる。またこれら塗布材料に極圧剤、防錆剤などを含んでも良い。ガスバリア性をさらに高めるためにエチレンビニルアルコールをアルコールと水で希釈して、Al、DLC膜に塗布しても良い。この塗布膜は前述の高分子フィルム樹脂を用いても良い。

【0031】塗布方法としては、Al蒸着膜表面に有機蒸着する方法と適当な溶媒で希釈し、塗布する湿式塗布法がある。

【0032】

【発明の実施の形態】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0033】（実施例1）第1図は本発明を実施するための真空蒸着製造装置で高分子フィルム基板として表面粗さが均一で、100nm以上の突起粒子のない12μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム1を送り軸2にセットし、冷却回転ドラム3を経て巻取り軸4で巻き取る。冷媒の設定温度は-20度とした。下方からセラミック坩堝内5のアルミニウム（Al）6を電子ビーム7で溶解し、蒸着する。この時蒸着は遮蔽板8、9により、不要な金属蒸気をカットする。

【0034】このときのアルミニウムの厚みは、光透過率と表面抵抗から見積もり、50nmとした。蒸着速度は、50m/minでおこなった。

【0035】蒸着後、フィルムは第二図の非晶質炭素膜をアルミニウム金属表面に製膜する製造装置にセットする。フィルム10は送り軸11にセットし、温度コントロールした冷却回転ドラム12を経て、巻き取り軸13で巻き取る。冷媒の設定温度は20度である。

【0036】下方から非晶質炭素膜をプラズマCVD法で形成する。ガスはメタンガス14と水素ガス15を導入し、ボックス16内をプラズマ雰囲気として製膜する。製膜速度は10m/minで非晶質炭素膜厚みを20nmとした。

【0037】高分子フィルム上にアルミニウム膜と非晶質炭素膜を形成後、ガスバリア性能を評価した。

【0038】（実施例2）第1図は本発明を実施するための真空蒸着製造装置で高分子フィルム基板として表面粗さが不均一で、100nmの突起粒子がある25μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム1を送り軸2にセットし、冷却回転ドラム3を経て巻取り軸4で巻き取る。冷媒の設定温度は-20度とした。下方からセラミック坩堝内5のアルミニウム（Al）6を電子ビーム7で溶解し、蒸着する。この時蒸着は遮蔽板8、9により、不要な金属蒸気をカットする。

【0039】このときのアルミニウムの厚みは、光透過率と表面抵抗から見積もり、50nmとした。蒸着速度は、50m/minでおこなった。

【0040】蒸着後、フィルムは第二図の非晶質炭素膜をアルミニウム金属表面に製膜する製造装置にセットする。フィルム10は送り軸11にセットし、温度コントロールした冷却回転ドラム12を経て、巻き取り軸13で巻き取る。冷媒の設定温度は20度である。

【0041】下方から非晶質炭素膜をプラズマCVD法で形成する。ガスはメタンガス14と水素ガス15を導入し、ボックス16内をプラズマ雰囲気として製膜する。製膜速度は10m/minでDLCの厚みを20nmとした。

【0042】高分子フィルム上にアルミニウム膜と非晶質炭素膜を形成後、ガスバリア性能を評価した。

【0043】（実施例3）第1図は本発明を実施するための真空蒸着製造装置で高分子フィルム基板として12μmのエチレンビニルアルコール（EVA）フィルム1を送り軸2にセットし、冷却回転ドラム3を経て巻取り軸4で巻き取る。冷媒の設定温度は-20度とした。下方からセラミック坩堝内5のアルミニウム（Al）6を電子ビーム7で溶解し、蒸着する。この時蒸着は遮蔽板8、9により、不要な金属蒸気をカットする。

【0044】このときのアルミニウムの厚みは、光透過率と表面抵抗から見積もり、100nmとした。蒸着速度は、50m/minでおこなった。

【0045】蒸着後、フィルムは第二図の非晶質炭素膜をアルミニウム金属表面に製膜する製造装置にセットする。フィルム10は送り軸11にセットし、温度コントロールした冷却回転ドラム12を経て、巻き取り軸13で巻き取る。冷媒の設定温度は20度である。

【0046】下方から非晶質炭素膜プラズマCVD法で形成する。ガスはメタンガス14と水素ガス15を導入し、ボックス16内をプラズマ雰囲気として製膜する。製膜速度は10m/minで非晶質炭素膜厚みを20nmとした。

【0047】高分子フィルム上にアルミニウム膜と非晶質炭素膜を形成後、ガスバリア性能を評価した。

【0048】（実施例4）第1図は本発明を実施するための真空蒸着製造装置で高分子フィルム基板として表面粗さが不均一で、100nmの突起粒子がある25μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム1を送り軸2にセットし、冷却回転ドラム3を経て巻取り軸4で巻き取る。冷媒の設定温度は-20度とした。下方からセラミック坩堝内5のアルミニウム（Al）6を電子ビーム7で溶解し、蒸着する。この時蒸着は遮蔽板8、9により、不要な金属蒸気をカットする。

【0049】このときのアルミニウムの厚みは、光透過率と表面抵抗から見積もり、50nmとした。蒸着速度は、50m/minでおこなった。

【0050】蒸着後、フィルムは第二図の非晶質炭素膜をアルミニウム金属表面に製膜する製造装置にセットする。フィルム10は送り軸11にセットし、温度コント

ロールした冷却回転ドラム12を経て、巻き取り軸13で巻き取る。冷媒の設定温度は0度である。

【0051】下方から非晶質炭素膜をプラズマCVD法で形成する。ガスはプロパンガス14と水素ガス15アルゴンガスを導入し、ボックス16内をプラズマ雰囲気として製膜する。製膜速度は10m/minでDLCの厚みを20nmとした。

【0052】高分子フィルム上にアルミニウム膜と非晶質炭素膜形成後、フッ素系のパーフロロポリエーテルをIPA溶媒で希釈し、5nmの有機高分子膜を塗布する。有機高分子膜塗布後、ガスバリア性能を評価した。

【0053】(実施例5)第1図は本発明を実施するための真空蒸着製造装置で高分子フィルム基板として表面粗さが不均一で、100nmの突起粒子がある25μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム1を送り軸2にセットし、冷却回転ドラム3を経て巻き取り軸4で巻き取る。冷媒の設定温度は-20度とした。下方からセラミック坩堝内5のアルミニウム(Al)6を電子ビーム7で溶解し、蒸着する。この時蒸着は遮蔽板8,9により、不要な金属蒸気をカットする。

【0054】このときのアルミニウムの厚みは、光透過率と表面抵抗から見積もり、50nmとした。蒸着速度は、50m/minでおこなった。

【0055】蒸着後、フィルムは第二図の非晶質炭素膜をアルミニウム金属表面に製膜する製造装置にセットする。フィルム10は送り軸11にセットし、温度コントロールした冷却回転ドラム12を経て、巻き取り軸13で巻き取る。冷媒の設定温度は0度である。下方から非晶質炭素膜プラズマCVD法で形成する。ガスはベンゼンガスとメタンガスの混合14と水素ガス15アルゴンガスを導入し、ボックス16内をプラズマ雰囲気として製膜する。製膜速度は10m/minでDLCの厚みを20nmとした。

【0056】高分子フィルム上にアルミニウム膜と非晶質炭素膜を形成後、高級脂肪酸系のステアリン酸を真空中で加熱し、蒸気化して、5nmの有機高分子膜を有機蒸着塗布する。

【0057】有機高分子膜塗布後、ガスバリア性能を評価した。

【0058】(比較例1)実施例1でフィルム表面にAl蒸着50nm形成した。他は実施例1と同様に製造する。

【0059】(比較例2)実施例2でフィルム表面にAl蒸着50nm形成した。他は実施例2と同様に製造する。

【0060】(比較例3)実施例3でフィルム表面にAl蒸着50nm形成した。他は実施例3と同様に製造する。

【0061】(実施例6)第1図は本発明を実施するための真空蒸着製造装置で高分子フィルム基板として12

μmのエチレンビニルアルコール(EVA)フィルム1を送り軸2にセットし、冷却回転ドラム3を経て巻き取り軸4で巻き取る。冷媒の設定温度は-20度とした。下方からセラミック坩堝内5のアルミニウム(Al)6を電子ビーム7で溶解し、蒸着する。この時蒸着は遮蔽板8,9により、不要な金属蒸気をカットする。

【0062】このときのアルミニウムの厚みは、光透過率と表面抵抗から見積もり、100nmとした。蒸着速度は、50m/minでおこなった。同様の蒸着法でAl蒸着した反対面にAlを50nm蒸着する。

【0063】蒸着後、フィルムは第二図の非晶質炭素膜をアルミニウム金属表面の一方に製膜する製造装置にセットする。フィルム10は送り軸11にセットし、温度コントロールした冷却回転ドラム12を経て、巻き取り軸13で巻き取る。冷媒の設定温度は20度である。

【0064】下方から非晶質炭素膜をプラズマCVD法で形成する。ガスはメタンガス14と水素ガス15を導入し、ボックス16内をプラズマ雰囲気として製膜する。製膜速度は10m/minでDLCの厚みを20nmとした。高分子フィルム上にアルミニウム膜と非晶質炭素膜を形成後、ガスバリア性能を評価した。

【0065】(実施例7)第1図は本発明を実施するための真空蒸着製造装置で高分子フィルム基板として12μmのエチレンビニルアルコール(EVA)フィルム1を送り軸2にセットし、冷却回転ドラム3を経て巻き取り軸4で巻き取る。冷媒の設定温度は-20度とした。下方からセラミック坩堝内5のアルミニウム(Al)6を電子ビーム7で溶解し、蒸着する。この時蒸着は遮蔽板8,9により、不要な金属蒸気をカットする。

【0066】このときのアルミニウムの厚みは、光透過率と表面抵抗から見積もり、100nmとした。蒸着速度は、50m/minでおこなった。同様の蒸着法でAl蒸着した反対面にAlを50nm蒸着する。

【0067】蒸着後、フィルムは第二図の非晶質炭素膜をアルミニウム金属表面の一方に製膜する製造装置にセットする。フィルム10は送り軸11にセットし、温度コントロールした冷却回転ドラム12を経て、巻き取り軸13で巻き取る。冷媒の設定温度は20度である。

【0068】下方から非晶質炭素膜をプラズマCVD法で形成する。ガスはメタンガス14と水素ガス15を導入し、ボックス16内をプラズマ雰囲気として製膜する。製膜速度は10m/minで非晶質炭素膜の厚みを20nmとした。

【0069】非晶質炭素膜を形成した反対面のAl表面にフッ素系のパーフロロポリエーテルをIPA溶媒で希釈し、5nmの有機高分子膜を塗布する。

【0070】高分子フィルム上にアルミニウム膜と非晶質炭素膜と有機高分子膜を形成後、ガスバリア性能を評価した。

【0071】(実施例8)実施例6同様にEVAフィル

ム両面にAlを100nm、50nm蒸着する。高分子フィルム上にアルミニウム膜を形成後、ガスバリア性能を評価した。

【0072】(実施例9)第4図は本発明を実施するための真空蒸着製造装置で高分子フィルム基板として表面粗さが不均一で、100nmの突起粒子がある25 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム12を送り軸13にセットし、冷却回転ドラム14を経て巻取り軸15で巻き取る。冷媒の設定温度は-20度とした。下方からセラミック坩堝内16のアルミニウム(Al)17を電子ビーム18で溶解し、蒸着する。この時Al金属蒸気流に酸素ガスを左右20,21から導入し、酸化させる。遮蔽板8,9により、不要な金属蒸気をカットする。

【0073】このときの酸化アルミニウムの厚みは、光透過率と表面抵抗から見積もり、100nmとした。蒸着速度は、50m/minでおこなった。

【0074】蒸着後、フィルムは第二図の非晶質炭素膜をアルミニウム金属表面に製膜する製造装置にセットする。フィルム10は送り軸11にセットし、温度コントロールした冷却回転ドラム12を経て、巻き取り軸13で巻き取る。冷媒の設定温度は0度である。

【0075】下方から非晶質炭素膜をプラズマCVD法で形成する。ガスはトルエンガスとメタンガスの混合14と水素ガス15アルゴンガスを導入し、ボックス16内をプラズマ雰囲気として製膜する。製膜速度は10m/minでDLCの厚みを20nmとした。

【0076】(実施例10)第4図は本発明を実施するための真空蒸着製造装置で高分子フィルム基板として表面粗さが不均一で、100nmの突起粒子がある25 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム12を送り軸13にセットし、冷却回転ドラム14を経て巻取り軸15で巻き取る。冷媒の設定温度は-20度とした。下方からセラミック坩堝内16の酸化珪素17を電子ビーム18で溶解し、蒸着する。この時酸化珪素蒸気流に酸素ガスを左右20,21から導入し、酸化させる。遮蔽板8,9により、不要な金属蒸気をカットする。

【0077】このときの酸化珪素の厚みは、光透過率と表面抵抗から見積もり、100nmとした。蒸着速度は、50m/minでおこなった。

【0078】蒸着後、フィルムは第二図の非晶質炭素膜をアルミニウム金属表面に製膜する製造装置にセットす

る。フィルム10は送り軸11にセットし、温度コントロールした冷却回転ドラム12を経て、巻き取り軸13で巻き取る。冷媒の設定温度は0度である。

【0079】下方から非晶質炭素膜をプラズマCVD法で形成する。ガスはトルエンガスとメタンガスの混合14と水素ガス15アルゴンガスを導入し、ボックス16内をプラズマ雰囲気として製膜する。製膜速度は10m/minで非晶質炭素膜を厚みを20nmとした。

【0080】高分子フィルムの表面性は前述のように原子間力顕微鏡(AFM)で表面の粒子分布を調べた。特に、100nm以上の突起粒子を多く有する場合を×、100nm以下の突起粒子で特に、80nm以下の場合を○とした。

【0081】Al蒸着後、100nmの突起粒子が多い場合ピンホールとして観測でき、Alの膜がないように見える。これは、例えば100倍の光学顕微鏡観察で視野角あたり、数個は観察できる。一方、表面性の良いフィルムでは視野角で何カ所の平均を求めても1個以下である。アルミニウムの厚みは、フィルム送り速度と電子銃の投入電力で調整でき、厚みはAlの表面抵抗と透過光量でモニターする。

【0082】非晶質炭素膜の厚みについては、実施例1から実施例8では20nmであるが、必要に応じて製膜速度を変えることで100nmまで自由に調整して、サンプルを作成する。

【0083】この場合、非晶質炭素膜厚はフィルムの破断面を走査型顕微鏡で観察して直接厚みを測定した。

【0084】ガスバリア性能は酸素ガスでは各試料ともガスバリア性が高く測定不可能なため、CO<sub>2</sub>ガスのバリア性を調べた。サンプルをCO<sub>2</sub>ガスと真空層の間にセットして、真空層中に拡散していくCO<sub>2</sub>ガスをガス質量分析計で測定する。この場合、表面性の良いPETに50nmのAlを蒸着したガスバリア膜のガス透過性に対する相対値を求めた。

【0085】ガスバリア膜の耐久性及び保存性を調べるため、60℃-90%の環境下に10日放置して、試験前後の表面変化を調べた。評価基準は錆が半分以上斑点状に透過して発生している場合は×、透過していない場合は△、錆が少しあるが問題ない場合は○、錆が見られない場合を◎にした。

【0086】以上の実施例と評価結果を

【0087】

【表1】

	フィルム 厚み $\mu\text{m}$	表面性	Al蒸着膜 厚み $\mu\text{m}$	非晶質炭素膜 厚み $\mu\text{m}$	有機高分子	CO <sub>2</sub> ガスバリア性	耐食性 60℃-90%
実施例1	PET 12	○	50	20	—	0.8	○
実施例2	PET 25	×	50	20	—	10	○
実施例3	EVA 12	×	100	20	—	0.03	○
実施例4	PET 25	×	50	20	アクリル 樹脂	8	◎
実施例5	PET 25	×	50	20	ステアリン 酸	9	◎
実施例6	EVA 12	×	100 50	20	—	0.01 5	○
実施例7	EVA 12	×	100 50	20	アクリル 樹脂	0.01 2	◎
実施例8	EVA 12	×	100 50	—	—	0.02	△
実施例9	PET 25	×	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100	20	—	20	◎
実施例10	PET 25	×	SiO <sub>2</sub> 100	20	—	30	◎
比較例1	PET 12	○	50	—	—	1	△
比較例2	PET 25	×	50	—	—	13	×

【0088】に示す。

【0089】評価結果を整理すると、本発明ではフィルムとして各種検討した結果CO<sub>2</sub>ガスに対するガスバリア性は、エチレンビニルアルコール（EVA）がもっとも高い。

【0090】しかし、フィルムをガスバリア膜として使用する場合、ガスバリア性とフィルムコストなどの他の要因も加味される。

【0091】フィルムの表面性に関しては比較例1と比較例2及び実施例1と実施例2を比べた場合、いずれも表面性の良いPETの方がガスバリア性に優れている。フィルムの表面性が良い場合はAl蒸着後も表面が均一でピンホールなどの欠陥は見られないが、表面性が粗い物は製膜時にフィルムに添加物加えたり、製膜時の残査物、キズなどが影響してAl膜の欠陥部となる。こうしたAl膜の欠陥部からガスが侵入すると考えられる。こうしたフィルム上の欠陥をさらに少なくする効果は、実施例7と実施例8の両面蒸着で見られる。

【0092】非晶質炭素膜のガスバリア効果は、全てのフィルムに対してAl膜同様にある。ガスバリア性の寄与はAl膜と同等レベルである。非晶質炭素膜のもう一つの特徴は、表面の突起粒子や欠陥、ピンホールなどを

カバーする事である。これは第三図の非晶質炭素膜膜厚とガス透過量の関係から明確である。第三図は実施例1、実施例2、実施例3で非晶質炭素膜の膜厚を変えた時のCO<sub>2</sub>ガス透過量で比較例1の試料の相対値で示す。この結果、実施例2の100nm以上の突起粒子を持つ表面性の場合、フィルム厚みが2倍であるにも関わらずAl膜を付けてもガスバリア性が1桁低い。

【0093】しかし、非晶質炭素膜の効果で表面性の良い実施例と同等レベルまでバリア性を高められる。実施例1と実施例2を比較した場合非晶質炭素膜厚依存が大きく異なる事から、非晶質炭素膜には表面の突起粒子や欠陥、ピンホールなどをカバーする効果が大いと考えられる。金属酸化膜のガスバリア性は金属より悪いが、透明性は遙かに高く、絶縁体である。また酸化することで、高温高湿下での保存特性は非常に優れている。

【0094】次に、Al膜と非晶質炭素膜に有機高分子膜を塗布した場合、ガスバリア性に効果が見られるが、それ以上に、保存性能が向上する。この保存試験は、ガスバリア膜の加速試験として60度-90%の雰囲気下で10日の暴露試験で行った。

【0095】このように、Al膜は特に、金属であるため、大気中では水や各種ガスの影響で錆の原因になる。



これを補う効果として撥水性の高い有機高分子、あるいはガスバリア性の高い各種バリア膜を塗布する。

【0096】以上の結果を要約すると、本発明は、表面性が100nm以上の突起を有する安価なフィルムにおいてもフィルム上にアルミニウムや酸化アルミニウム、酸化珪素の欠陥やピンホールがあっても、非晶質炭素膜をもうけることで、その欠陥を補いガスバリア性が改善できる。また、非晶質炭素膜の効果で金属の保存特性が良くなる。金属、金属酸化物に有機高分子膜を形成することで、保存特性が改善できる。尚、本発明を実施するにあたっては上記実施例に限定されることなく他の方法も可能である。

【0097】

【発明の効果】以上のように本発明は100nm以上の突起粒子をゆうする表面の粗い高分子フィルムにおいても金属膜または金属酸化物膜と非晶質炭素膜を形成することでガスバリア性の高い高機能性膜とその製造方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の金属蒸着装置の構成図

【図2】実施例1の非晶質炭素膜形成装置の構成図

【図3】ガスバリア膜の非晶質炭素膜依存性を示す図

【図4】実施例9の金属酸化物蒸着装置の構成図

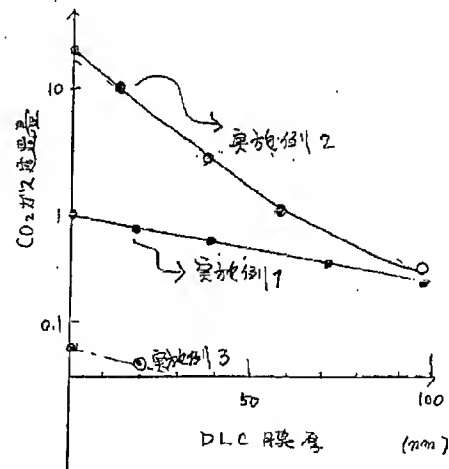
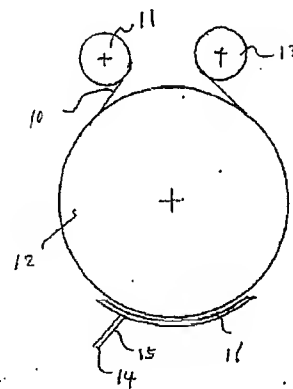
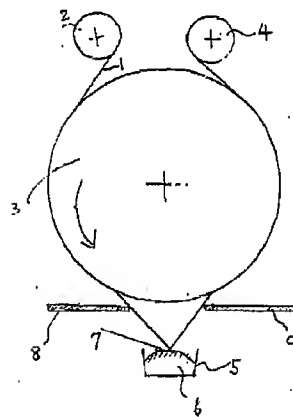
【符号の説明】

- 1 高分子フィルム
- 2 送り軸
- 3 冷却ドラム
- 4 巻き取り軸
- 5 増埒
- 6 アルミニウム
- 7 電子銃
- 8 遮蔽版
- 9 遮蔽版
- 10 フィルム
- 11 送り軸
- 12 冷却ドラム
- 13 巻き取り軸
- 14 ガス導入口
- 15 ガス導入口
- 16 非晶質炭素膜形成部
- 17 酸素ガス
- 18 酸素ガス

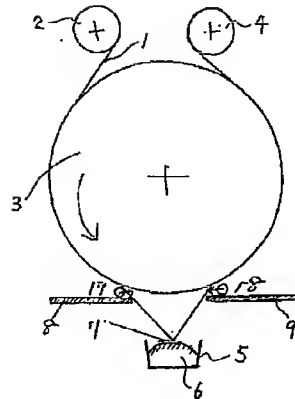
【図1】

【図2】

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 正明  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 平井 千恵  
大阪府東大阪市高井田本通4丁目2番5号  
松下冷機株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA17B AA17C AA17D AA37C  
AA37E AB01B AB01C AB01D  
AB10 AK01A AK01E AK42  
AT00A BA03 BA04 BA05  
BA06 BA07 BA10A BA10C  
BA10E DD07A EH46 EH462  
EH66 EH662 EJ61 EJ612  
GB15 GB23 GB41 GB66 JA12C  
JA12E JG06A YY00A

<Publication No. JP-A No.2003-11255>

Title "Functional Film and Its Manufacturing Method"

Scope of Claims

1. A functional film comprising:  
a metal film or a metal oxide film, and  
an amorphous carbon film  
on at least one side of a nonmagnetic supporting body having  
a protruding particle of 100 nm or more.
2. The functional film according to claim 1, wherein the  
nonmagnetic supporting body is a polymer film.
3. The functional film according to claim 1, wherein an  
organic polymer film is formed on the functional film surface.
4. A functional film comprising:  
a metal film or a metal oxide film thin film, and  
an amorphous carbon film  
on at least one side of a nonmagnetic supporting body having  
a protruding of 100 nm or more; and  
one or more of a metal film or an amorphous carbon film on the  
other side of the nonmagnetic supporting body.
5. The functional film according to claim 4, wherein the  
nonmagnetic supporting body is a polymer film.
6. The functional film according to claim 4, wherein an  
organic polymer film is formed at least to one direction on the  
functional film surface.
7. A manufacturing method of a functional film comprising  
steps of:  
forming a metal film or a metal oxide film thin film by  
an electron beam vacuum evaporation technique on a nonmagnetic  
supporting body having a protruding particle of 100 nm or more,

and

forming an amorphous carbon film on the metal oxide film surface by a plasma gas phase chemical vacuum deposition method (CVD).

8. A manufacturing method of a functional film comprising steps of:

forming a metal film or a metal oxide film thin film by an electron beam vacuum evaporation technique on a nonmagnetic supporting body having a protruding particle of 100 nm or more, and

forming an amorphous carbon film layer on the metal oxide film surface by a plasma gas phase chemical vacuum deposition method (CVD).

9. A manufacturing method of a functional film comprising steps of:

forming a metal film or a metal oxide film thin film by an electron beam vacuum evaporation technique on a nonmagnetic supporting body having a protruding particle of 100 nm or more,

forming an amorphous carbon film layer on the metal oxide film surface by a plasma gas phase chemical vacuum deposition method (CVD), and

then wet-coating an organic polymer layer.

10. A manufacturing method of a functional film comprising steps of:

forming a metal film or a metal oxide film thin film by an electron beam vacuum evaporation technique on a nonmagnetic supporting body having a protruding particle of 100 nm or more,

forming an amorphous carbon film layer on the metal oxide film surface by a plasma gas phase chemical vacuum deposition method (CVD), and

then deposit-coating an organic polymer layer.